



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 42 116 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 01 N 47/18**  
A 01 N 43/76

⑦ Aktenzeichen: 198 42 116.8  
② Anmeldetag: 7. 9. 1998  
④ Offenlegungstag: 9. 3. 2000

**DE 198 42 116 A 1**

⑦ Anmelder:  
Schülke & Mayr GmbH, 22851 Norderstedt, DE  
  
⑦ Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑦ Erfinder:  
Beilfuß, Wolfgang, Dr., 22339 Hamburg, DE;  
Gradtke, Ralf, 25436 Tornesch, DE

⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 36 04 791 A1  
The Pesticide Manual, 7. Auflage, 1983,  
S. 89;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verwendung von Derivaten von Methylenbisoxazolidin und dadurch erhaltene Zusammensetzungen

⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft stabile mikrobizide Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Derivate von Methylenbisoxazolidin und 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure umfassen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in technischen Produkten verwendet werden. Die Derivate von Methylenbisoxazolidin werden insbesondere zur Erhöhung der Löslichkeit von Derivaten der 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure in flüssigen Zubereitungen verwendet.

**DE 198 42 116 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Methylenbisoxazolidinderivaten zur Erhöhung der Löslichkeit von Derivaten der 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure in flüssigen Zubereitungen oder Konservierungsmitteln für den Einsatz in technischen Produkten.

1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäuremethylester (Carbendazim) ist im Stand der Technik als Fungizid bekannt. Der Wirkstoff zeigt keine bakterizide Wirkung und ist praktisch unlöslich in Wasser sowie den meisten organischen Lösungsmitteln. So kann nur über eine Salzbindung, beispielsweise mit starken Säuren wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Malon AS 3 Säure (4-C<sub>10-13</sub>-sek-Alkylderivat der Benzolsulfonsäure) die Löslichkeit von Carbendazim in Zubereitungen soweit verbessert werden, daß ein Einsatz beispielsweise in flüssigen Konzentraten möglich ist. Die Salzbindung erfordert teilweise aber einen erheblichen Reaktionsaufwand. So ist etwa zur Herstellung von Carbendasulf (Salz aus Carbendazim und Mono-C<sub>10-14</sub>-alkylbenzolsulfonsäure) 4stündiges Erhitzen von Carbendazim mit Malon AS 3 Säure in Propylenglykol erforderlich. Außerdem kommt es bei dieser Reaktion zur Bildung von Nebenprodukten, so daß Wirkungseinbußen in Kauf genommen werden müssen. Obwohl die Carbendazimkonzentration in den beschriebenen Flüssigkonzentraten unter 4 Gew.-% liegt, kommt es oft zeitverzögert zu Ausfällungen. In wäßrigen Systemen sind Carbendazim und Carbendasulf praktisch unlöslich.

Bekannt sind wäßrige Dispersionen auf Basis von Carbendazim wie das Handelsprodukt Parmetol DF 19 Forte (wäßrige Dispersion auf Basis von Carbendazim (Fungizid) und Diuron (1,1-Dimethyl-3-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff (Algizid)). Derartige Zubereitungen sind jedoch nicht wasserlöslich. Stabile, Carbendasulfenthaltende Konzentrate mit begrenztem Carbendasulfgehalt (z. B. das Handelsprodukt Parmetol DF 18) sind ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Sie weisen jedoch eine unbefriedigende Kältestabilität auf und sind nicht klar wasserlöslich.

Die Herstellung einer wäßrigen Zubereitung mit Carbendazim oder Carbendasulf als fungizidem Wirkstoff erschien bisher nicht möglich bzw. wirtschaftlich.

Derivate von Methylenbisoxazolidin wie 3,3'-Methylenbis-(5-methyloxazolidin) (Handelsproduktbezeichnung: Mar 71) finden als wasserlösliche Bakterizide Verwendung, weisen allerdings in der Praxis häufig nur geringe fungizide Wirksamkeit auf.

Bekannt sind beispielsweise flüssige Zubereitungen aus Mar 71 und dem Fungizid Kathon 893 (Zubereitung aus N-Octylisothiazolon in 1,2-Propylenglykol). Diese Produkte sind jedoch nicht ausreichend alkalistabil, insbesondere zersetzt sich das Fungizid in pH-Bereichen oberhalb etwa 9,5 und ist zudem Abbau durch nukleophile Agenzien unterworfen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die Löslichkeit von Derivaten von 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure in flüssigen Zubereitungen zu erhöhen und Zusammensetzungen zu schaffen, die neben guter fungizider oder algizider Wirksamkeit auch eine ausreichende bakterizide sowie gegebenenfalls viruzide Wirksamkeit aufweisen. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen im Kühlschmierstoff-Bereich (Konzentrate und Emulsionen), bei der fungiziden, algiziden, bakteriziden und/oder viruziden Ausrüstung von Produkten oder Beschichtungen wie Farben, Putzen und Dichtungsmassen sollten die verwendeten Substanzen ausreichende Alkalistabilität aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Derivaten von Methylenbisoxazolidin zur Erhöhung der Löslichkeit von Derivaten von 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure in flüssigen Zubereitungen gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch stabile mikrobizide Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Derivate von Methylenbisoxazolidin und 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure enthalten. Unter mikrobiziden Zusammensetzungen werden dabei algizide, bakterizide, fungizide und/oder viruzide Zusammensetzungen verstanden.

Ferner ist die Verwendung derartiger Zusammensetzungen Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß sich homogene, klare Lösungen von Derivaten von 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure (Carbendazim) in Gegenwart von Derivaten von Methylenbisoxazolidin herstellen lassen.

Es wurde ferner gefunden, daß sich durch die Verwendung von Derivaten von Methylenbisoxazolidin und gegebenenfalls weiteren Wirkstoffen, Zusatzstoffen und/oder Hilfsstoffen klare, homogene Konzentrate erhalten werden können, deren Carbendazimgehalt über 10 Gew.-% betragen kann.

Aus diesen Konzentraten lassen sich durch Verdünnung mit Wasser Gebrauchslösungen herstellen, die ebenfalls klar und homogen sind. Diese Gebrauchsverdünnungen besitzen neben der guten bakteriziden Wirkung eine ausgezeichnete fungizide und algizide Wirkung und/oder viruzide Wirksamkeit.

Vorteilhafterweise wird gleichzeitig der Geruch und die Formaldehydemission der so erhaltenen Zubereitungen insbesondere bei hohen Carbendazimgehalten stark erniedrigt.

Die Zubereitungen zeichnen sich weiter durch vergleichsweise ausgezeichnete Alkali- und Kältestabilität aus. Sie besitzen zudem ausreichend hohe Pufferkapazität zur Aufrechterhaltung eines alkalischen Milieus.

Die Emission von Formaldehyd oder Formaldehyd-Depotverbindungen aus diesen erfindungsgemäßen Zubereitungen ist deutlich geringer als die der Zubereitungen auf Basis der einzelnen Komponenten, beispielsweise Mar 71. Ferner führt die erfindungsgemäße Verwendung von Methylenbisoxazolidin zusammen mit Carbendazim zu einem Synergismus.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen im allgemeinen einen pH-Wert von bis zu 12, insbesondere bis zu 11 und vorzugsweise bis zu 10 auf.

Vorzugsweise wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 3,3'-Methylenbis-(5-methyloxazolidin) (Handelsproduktbezeichnung Mar 71) verwendet.

Bevorzugte Carbaminsäurederivate sind ausgewählt aus 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäuremethylester oder dessen Salzen, beispielsweise dem Monohydrochlorid, dem Monohydrobromid oder dem Salz der Malon AS 3 Säure sowie Methyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-ylcarbammat.

Die Zusammensetzungen können weitere Wirkstoffe, insbesondere N-Formale und/oder O-Formale, Zusatzstoffe und/

oder Hilfsstoffe enthalten. Beispielsweise können die folgenden Stoffe zugegeben werden:

- weitere mikrobizide Wirkstoffe wie N-Formale (z. B. Grotan BK, alpha, alpha', alpha"-Trimethyl-1.3.5-triazin-1.3.5-(2H,4H,6H)-triethanol, 4,4-Dimethyloxazolidin, Dimethylolharnstoff, 5-Ethyl-3.7-dioxa-1-azabicyclo(3.3.0)octan, 2-(Hydroxymethylamino)-ethanol, Methylenbis-tetrahydro-1.3-bisoxazin, N-Methylolchloracetamid, Bis(hydroxymethyl)-5.5-dimethylhydantoin, Diazolidinylharnstoff, Na-hydroxymethylglycinat, 3.4.4-Trimethyloxazolidin, O-Formale (z. B. Propylenglykol-hemiformal, Propylenglykol-bis-hemiformal, Ethylenglykol-bis-hemiformal, Benzylalkohol-hemiformal, Butyldiglykol-hemiformal), Heterocylen (z. B. 1.2-Benzisothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on, 2-Methyl-isothiazolin-3-on; N-Octylisothiazolin-3-on, 2-Mercaptopyridin-N-oxid oder dessen Salze wie Na- oder Zinksalz, Pyridindisulfid, Thiabenzazol, N-Cyclohexyl-benzo(b)thiophen-2-carboxamid-1.1-dioxid), Organohalogen-Verbindungen (z. B. 3-Iod-propinyl-butylcarbammat, 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3, Dibromodicyanobutan) 5
- sonstige Wirkstoffe wie N-Cyclohexyl-N-nitrosohydroxylamin bzw. dessen Salze wie Na-, K- oder Al-Salze
- Algizide wie Diuron (1,1-Dimethyl-3-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff), Irgarol 1051 (2-Methylthio-4-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin), Terbutryn (2-Methylthio-4-tert.-butylamino-6-ethylamino-s-triazin) 10
- Insektizide, Akarizide, Nematozide 15
- Stoffe zur Regulierung oder Einstellung des pH-Wertes (z. B. Amine oder Alkanolamine, insbesondere primäre und tertiäre Amine oder Alkanolamine, Säuren, Carbonsäuren, Salze, Puffer)
- Geruchsüberdecker, Geruchsmodifizierer, Parfüm
- Farbstoffe 20
- Korrosionsschutz-Additive
- Stabilisatoren
- Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, Glykole, Glykolether u. a. (z. B. Ethanol, Propanole, 1,2-Propylenglykol, Triethylenglykol, 1-Methoxypropanol-2, Butyldiglykol, Phenoxyethanol, Phenoxypropanole) 25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wäßrige und/oder organische Phasen enthalten. Sie können in flüssiger, flüssigviskoser oder pastöser Form vorliegen. Sie können in Form eines Konzentrats oder einer Gebrauchslösung vorliegen. 25

Der Gehalt an Carbaminsäurederivat(en) ist im allgemeinen größer als 1 Gew.-%, vorzugsweise größer als 5 Gew.-% und insbesondere größer als 10 Gew.-%. 30

Der Gehalt an Methylenbisoxazolidinderivat(en) ist im allgemeinen nicht größer als 99 Gew.-%, vorzugsweise nicht größer als 95 Gew.-% und insbesondere nicht größer als 90 Gew.-%. 35

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch nur aus Carbaminsäurederivat(en) und Methylenbisoxazolidinderivat(en) bestehen, ohne daß weitere Stoffe zugesetzt werden. 40

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt im allgemeinen nach im Stand der Technik bekannten Methoden. Im allgemeinen reicht einfaches Vermischen der Komponenten bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, beispielsweise bis 100°C, im Zusammenhang mit Aufarbeitungsschritten wie Filtrieren und dergleichen aus, um die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu erhalten. 45

Die erfindungsgemäß erhaltenen Zubereitungen können vorteilhaft in technische Produkte wie flüssige mikrobizide Produkte, wasserlösliche mikrobizide Produkte eingearbeitet werden und im Pflanzenschutz oder bei der Saatgutbehandlung (Pflanzenhygiene) zum Einsatz kommen. Ferner können sie in technische Konservierungsmittel mit mikrobizider Wirksamkeit, Gebindekonservierungsmittel, Kühlschmierstoffadditive, Brennstoffadditive und andere technische Konservierungsmittel eingearbeitet werden. Sie können ebenfalls in Desinfektionsmitteln, insbesondere in schaumarmen Desinfektionsmitteln mit mikrobizider Wirksamkeit zum Einsatz kommen. Sie können auch in Mitteln zur Bekämpfung von Schnittwundenparasiten an Pflanzen, Mitteln zur Behandlung von Pflanzenschnittwunden, Desinfektionsmitteln für Bereiche, in denen mit verstärktem Pilzbefall zu rechnen ist, Filmkonservierungsmitteln für den Außen- und insbesondere den Innenbereich und Holzschutzmitteln verwendet werden. 50

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in technische Produkte, wie sie beispielsweise oben genannt sind, kann erfolgen, indem die zuvor fertig hergestellte Zusammensetzung zugesetzt wird. Alternativ kann die Zugabe derart erfolgen, daß die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen getrennt voneinander gleichzeitig oder auch zeitlich versetzt in die technischen Produkte eingearbeitet werden. 55

Die verwendeten Konzentrationen sind dabei im allgemeinen größer 0,01 Gew.-%, vorzugsweise größer 0,05 Gew.-% und insbesondere größer 0,10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des technischen Produkts. 60

# DE 198 42 116 A 1

## Beispiele

### Beispiel 1

Zubereitungen auf Basis von Fungiziden bzw. Bioziden und speziellen N-Formalen

Tabelle 1

#### Prüfmaterialien und Testverfahren

<b>Fungi-Algi-Test:</b>	
<b>Testmaterial</b>	Reinacrylat-Fassadenfarbe
<b>Testart</b>	Fungizide Ausrüstung (SM 022) Algistatische Ausrüstung (SM 023)
<b>Prüfkeime Algen</b>	Chlorella fusca (CF)
<b>Prüfkeime Pilze</b>	Aspergillus niger (AN) Penicillium funiculosum (PF) Alternaria Alternata (AL)

<b>Prüfsubstanzen:</b>	
<b>Blindwert</b>	Fassadenfarbe unkonserviert
<b>DF 27</b>	Parmetol DF 27* (als Standard)
<b>431/043</b>	90 Gew.-% Mar 71 + 10 Gew.-% Carbendazim
<b>Mar 71</b>	3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin)
<b>426/160</b>	9 Gew.-% Carbendazim-Dispersion (Wirkstoff- gehalt bezogen auf die Dispersion)

\*Parmetol DF 27 = wäßrige Dispersion aus Irgarol 1051 (2-Methylthio-4-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin), Carbendazim und Zinkpyrithion

#### Durchführung:

In die Fassadenfarbe wurden in getrennten Ansätzen die Prüfkonzentrationen der Wirkstoffe/Produkte eingearbeitet und die fungizide bzw. algistatische Ausrüstung nach den angegebenen Prüfmethode bestimmt. Die Einarbeitung und Prüfung erfolgte gemäß den beiden nachstehenden Methoden SM 022 bzw. SM 023.

#### Prüfmethode SM-022

##### Bestimmung der Beständigkeit gegen Pilzbefall

Diese Labormethode wurde zur Bestimmung der Beständigkeit von Fassadenbeschichtungen gegen Pilzbefall verwendet. Die Methode verwendete Fassadenbeschichtungen auf standardisiertem Papier als Testsubstrat und Aspergillus niger (ATCC 6275) sowie Penicillium funiculosum (ATCC 36839) als Testpilze. Die Versuche wurden in Petrischalen auf Dextrosenährböden durchgeführt.

#### Vorbereitung der Probe:

50 g des auszurüstenden Gutes wurden in getrennten Ansätzen mit unterschiedlichen Konzentrationen des zu untersuchenden Fungizids versetzt und mit einem Korbhührer 3-5 min homogenisiert.

#### Herstellung der Testobjekte:

90 x 270 mm große Trägermaterialien aus Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2589 B/X 24078) wurden mit dem Testmaterial beschichtet. Die Farb- bzw. Putzproben wurden im Rakelauftrag mit einer Naßschichtdicke von 250 µm beschichtet. Die Rakel hatte eine Öffnung von mindestens 6,5 cm Breite. Bei Putzen richtete sich die Schichtdicke wie in der Praxis nach der Korngröße. Die beschichteten Trägermaterialien, im folgenden als Prüfkörper bezeichnet, wurden anschließend fünf Tage waagrecht getrocknet.

#### Vorbehandlung der Prüfkörper:

Die Prüfkörper wurden 72 Stunden in fließendem Leitungswasser von 15 ± 5°C mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 l/min gewässert und anschließend zwei Tage getrocknet. Der Querschnitt des Gefäßes für die Wässerung betrug in der

# DE 198 42 116 A 1

Fließrichtung  $1000 \pm 500 \text{ cm}^2$ .

Aus den vorbehandelten Prüfkörpern wurden Probekörper mit einem Durchmesser von 5 cm ausgestanzt und in einer  $\text{Co}^{60}$ -Quelle mit mindestens 10 kGy sterilisiert.

Versuchsdurchführung:

Beimpfung und Bebrütung:

Der in der Petrischale verfestigte Sabouraud-Dextrose-Agar wurde mit 0,2 ml Sporensuspension ( $10^7$  Sporen/ml) beimpft und mit dem sterilen Drigalski-Spatel oder einem abgewinkelten sterilen Glasstab ausplatziert.

Danach wurden die vorbehandelten Probekörper mit einer Pinzette gleichmäßig auf die beimpfte Nährbodenoberfläche aufgelegt, wobei auf vollflächigen Kontakt des Probekörpers mit der Nährbodenoberfläche geachtet wurde. Anschließend wurde bei  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  drei Wochen bebrütet. Für andere Testkeime mußte die Bebrütungstemperatur angepaßt werden, um optimales Wachstum zu erreichen.

Bewertung:

Nach einer, zwei und drei Wochen wurden die Probekörper hinsichtlich des Pilzwachstums untersucht. Die Auswertung erfolgte visuell oder – falls dies zum Ausschluß von Fremdinfectionen erforderlich war – mit der Lupe. Wurde Fremdbewuchs in für die Auswertung erheblich störendem Umfang beobachtet, konnte der Versuch nicht bewertet werden und wurde wiederholt. Für die Bewertung der Proben wurde die folgende Bewertungsskala zugrunde gelegt:

00 – ganze Platte frei von Bewuchs\*

0 – Hofbildung (bewuchsfreie Zone im Umkreis der Probe)\*

(0) – Pilz ist bis an die Probe herangewachsen\*

1 – Probe nur am Rand bewachsen\*

2 – Probe vom Rand her bewachsen (weniger als 25%)

3 – Probenoberfläche mit einzelnen Kolonien bewachsen (25–75%)

4 – Probenoberfläche verbreitet bewachsen (75% und mehr, jedoch nicht die ganze Fläche)

5 – Probenoberfläche vollständig bewachsen (100%)

\*Anmerkung: Proben mit den Bewertungen 00, 0, (0) und 1 können als "wirksam ausgerüstet gegen Pilzwachstum" bezeichnet werden.

## Prüfmethode SM-023

### Bestimmung der Beständigkeit gegen Algenbefall

Diese Labormethode wurde zur Bestimmung der Beständigkeit von Fassadenbeschichtungen gegen Algenbefall verwendet. Die Methode verwendet Fassadenbeschichtungen auf standardisiertem Papier als Testsubstrat und *Chlorella fusca* als Testalge. Reinkulturen weiterer praxisrelevanter Algenarten können zusätzlich verwendet werden.

Die Versuche wurden in Petrischalen auf Algennährböden durchgeführt.

Vorbereitung der Probe:

50 g des auszurüstenden Gutes wurden in getrennten Ansätzen mit unterschiedlichen Konzentrationen des zu untersuchenden Algizids versetzt und mit einem Korbrührer 3–5 min homogenisiert.

Herstellung der Testobjekte:

90 × 270 mm große Trägermaterialien aus Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2589 B/X 24078) wurden mit dem Testmaterial beschichtet. Die Farb- bzw. Putzproben wurden im Rakelauftrag mit einer Naßschichtdicke von 250 µm beschichtet. Die Rakel hatte eine Öffnung von mindestens 6,5 cm Breite. Bei Putzen richtet sich die Schichtdicke wie in der Praxis nach der Korngröße. Die beschichteten Trägermaterialien, im folgenden als Prüfkörper bezeichnet, wurden anschließend fünf Tage waagrecht getrocknet.

Vorbehandlung der Prüfkörper:

Die Prüfkörper wurden 72 Stunden in fließendem Leitungswasser von  $15 \pm 5^\circ\text{C}$  mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 l/min gewässert und anschließend zwei Tage getrocknet. Der Querschnitt des Gefäßes für die Wässerung in der Fließrichtung betrug  $1000 \pm 500 \text{ cm}^2$ .

Aus den vorbehandelten Prüfkörpern wurden drei Probekörper mit einem Durchmesser von 5 cm ausgestanzt und in einer  $\text{Co}^{60}$ -Quelle mit mindestens 10 kGy sterilisiert.

Versuchsdurchführung:

Beimpfung und Bebrütung:

Die Proben wurden aseptisch auf die Algennährböden aufgelegt und mit 5 ml jeder Algensuspension mittig beimpft.

Die Mischung der Algensuspensionen wurde mit einem Drigalski-Spatel oder einem abgewinkelten sterilen Glasstab auf der Oberfläche verteilt.

Während der Wachstumsphase bei  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  wurden die beschichteten Proben in den Petrischalen mit Licht der Stärke von ca. 1000 Lux (üblich verwendete Leuchtstoffröhren, Typ D 67 Tageslicht) belichtet. Dabei wurde ein Zyklus aus jeweils 12 Stunden Belichtung und 12 Stunden Dunkellagerung angewendet.

Bewertung:

Der Algenbewuchs der Proben wurde nach zwei Wochen untersucht und bewertet. Die Auswertung erfolgte visuell. Für die Bewertung der Proben wurde folgende Bewertungsskala zugrunde gelegt:

Gruppe 1:

- Kein Algenwachstum auf den Prüfkörpern
- Ausbildung eines Hemmhofes oder Algenwachstum auf dem Nährboden bis zum Rand der Prüfkörper

# DE 198 42 116 A 1

Farben dieser Gruppe können mit der Bezeichnung "wirksam gegen Algenbewuchs ausgerüstet" gekennzeichnet werden.

Gruppe 2:

5 - Sichtbarer Algenbewuchs auf dem Prüfkörper

- = kein Wachstum

+ = geringes Wachstum

++ = mäßiges Wachstum

10 +++ = starkes Wachstum

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabelle 2 und 3 angegeben.

15

Tabelle 2

Ergebnisse der Tests aus Tabelle 1 zur algiziden Wirksamkeit

20

25

30

35

40

45

Algistatische Ausrüstung: ohne Auswaschbelastung				
Prüfsubstanzen:				
	Einsatz- konz.	Hemmhof in mm	Bewuchs auf der Oberfläche	Bemerkung
Blindwert		0	+++	o.B.
Parmetol DF 27	3,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	2,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	1,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
431/043	2,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	1,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	0,5 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
Mar 71	2,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung*
	1,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	0,5 Gew.-%	12	-	o. Verfärbung
426/160	2,22 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
	1,11 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
	0,55 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
* = schwache Klumpenbildung in Fassadenfarbe				

50

55

60

65

# DE 198 42 116 A 1

Tabelle 2 (Fortsetzungs)

Ergebnisse der Tests aus Tabelle 1 zur algiziden Wirksamkeit

Algistatische Ausrüstung: 72 Stunden Auswaschbelastung				
Prüfsubstanzen:				
	Einsatz- konz.	Hemmhof in mm	Bewuchs auf der Oberfläche	Bemerkung
Blindwert		0	+++	o.B.
Parmetol DF 27	3,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	2,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
	1,0 Gew.-%	> 18	-	o. Verfärbung
431/043	2,0 Gew.-%	0	++	o. Verfärbung
	1,0 Gew.-%	0	++	o. Verfärbung
	0,5 Gew.-%	0	++	o. Verfärbung
Mar 71	2,0 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
	1,0 Gew.-%	0	++	o. Verfärbung
	0,5 Gew.-%	0	++	o. Verfärbung
426/160	2,22 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
	1,11 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
	0,55 Gew.-%	0	+++	o. Verfärbung
Legende:	-	=	kein Wachstum	
	+	=	geringes Wachstum	
	++	=	mäßiges Wachstum	
	+++	=	massives Wachstum	

# DE 198 42 116 A 1

Tabelle 3

Ergebnisse der Tests aus Tabelle 1 zur fungiziden Wirksamkeit

5	Fungizide Ausrüstung:		ohne Auswaschbelastung			
		Einsatzkonz.	Testkeime			
10			AN		PF	
	Zeit (Wo- chen)		1.	2.	1.	2.
15	Blindwert		5	5	5	5
20	Parmetol DF 27	3,0 Gew.-%	0	0	0	0
		2,0 Gew.-%	0	0	0	0
		1,0 Gew.-%	0	(0)	0	0
25	431/043	2,0 Gew.-%	0	1	00	00
		1,0 Gew.-%	1	2	0	0
		0,5 Gew.-%	1	2	0	0
30	Mar 71	2,0 Gew.-%	5	5	3	4
		1,0 Gew.-%	5	5	5	5
		0,5 Gew.-%	5	5	5	5
35	426/160	2,22 Gew.-%	0	0	0	0
		1,11 Gew.-%	(0)	(0)	0	0
		0,55 Gew.-%	(0)	(0)	0	0

35

40

45

50

55

60

65



# DE 198 42 116 A 1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Ergebnisse der Tests aus Tabelle 1 zur fungiziden Wirksamkeit

Fungizide Ausrüstung:		72 Stunden Auswaschbelastung			
	Einsatzkonz.	Testkeime			
		AN		PF	
Zeit (Woche)		1.	2.	1.	2.
Blindwert		5	5	5	5
Parmetol DF 27	3,0 Gew.-%	(0)	(0)	0	0
	2,0 Gew.-%	(0)	(0)	0	0
	1,0 Gew.-%	1	1	0	0
431/043	2,0 Gew.-%	5	5	5	5
	1,0 Gew.-%	5	5	5	5
	0,5 Gew.-%	5	5	5	5
Mar 71	2,0 Gew.-%	5	5	5	5
	1,0 Gew.-%	5	5	5	5
	0,5 Gew.-%	5	5	5	5
426/160	2,22 Gew.-%	1	1	0	0
	1,11 Gew.-%	1	1	0	0
	0,55 Gew.-%	1	1	0	0
<b>Legende:</b> (0) = ganze Platte frei von Bewuchs 0 = Hofbildung (bewuchsfreie Zone im Umkreis der Probe) (0) = Pilz ist bis an die Probe herangewachsen 1 = Probe nur am Rand bewachsen 2 = Probe vom Rand her bewachsen (weniger als 25 %) 3 = Probenoberfläche mit einzelnen Kolonien bewachsen (25 % - 75 %) 4 = Probenoberfläche verbreitet bewachsen (75 % und mehr, jedoch nicht die ganze Fläche) 5 = Probenoberfläche vollständig bewachsen (100 %)					

## Ergebnisse

### Verfärbung:

2 Gew.-% 431/043 bzw. Mar 71 bzw. Carbendazim Einsatzkonzentration führten zu keiner Verfärbung der ausgerüsteten Farbproben. 2 Gew.-% Mar 71 Einsatzkonzentration führte zu einer schwachen Klumpenbildung der Farbprobe.

### Algizide Wirkung:

431/043 und Mar 71 zeigten (0,5 bis 2 Gew.-% Einsatzkonzentration) ohne Auswaschbelastung eine gute algizide Wirksamkeit, die algizide Wirksamkeit von 431/043 war besser als die von Mar 71 alleine. Mit Auswaschbelastung zeigten Mar 71 bzw. 431/043 praktisch wenig algizide Wirkung, 431/043 bewirkte jedoch eine Verminderung des Wachstums auf der Oberfläche.

Carbendazim zeigte ohne und mit Auswaschbelastung bei 0,2 Gew.-% Wirkstoffkonzentration (Wirkstoffkonzentration bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus Fassadenfarbe und Prüfsubstanz) keine algizide Wirkung im Algi-Test.

### Fungizide Wirkung:

431/043 zeigte bei 0,5 bis 2 Gew.-% Einsatzkonzentration gegen die Prüfkeime AN und PF ohne Auswaschbelastung eine hinreichend gute Wirksamkeit. Mar 71 war praktisch nicht fungizid wirksam.

### Zusammenfassung:

# DE 198 42 116 A 1

431/043 zeigte ohne Auswaschbelastung eine gute algizide und eine hinreichend gute fungizide Wirkungen gegen die Prüfkeime AN und PF. Mit Auswaschbelastung war die Wirksamkeit gegen Algen und Pilze geringer.

## Beispiel 2

### Wirksamkeit in technischen Produkten

#### Tabelle 4

#### Verwendete Testverfahren und Proben

<b>Boko-Test:</b>	
<b>Prüfprodukte:</b>	
431/044 A	Mar 71
431/043	10 Gew.-% Carbendazim + 90 Gew.-% Mar 71

Probe 431/043 wurde hergestellt, indem, bezogen auf die erhaltene Zusammensetzung, 10 Gew.-% Carbendazim mit 90 Gew.-% Mar 71 5 h lang bei 80–85°C gehalten wurden. Anschließend wurde über einen Seitz-Filter filtriert und eine braungelbe, klare Lösung erhalten. Der Boko-Test wurde wie nachfolgend beschrieben durchgeführt:

Es wurden jeweils 100 ml des zu konservierenden wasserverdünnten Kühlschmierstoffes in getrennten Ansätzen mit unterschiedlichen Konzentrationen der zu untersuchenden Konservierungsmittel versetzt. Als Wachstumskontrolle diente jeweils ein unkonserviertes Muster.

Zwei Tage nach der Einarbeitung der Konservierungsmittel wurden die Testansätze zum ersten Mal mit 1 ml einer Impflösung infiziert. Die Impflösung war eine Abschwemmung der im folgenden aufgeführten Keime (auf Nährböden kultiviert, anschließend adaptiert an wasserverdünnte Kühlschmierstoffe). Die Impflösung hatte einen Titer von mindestens  $10^7$  Keimen/ml.

#### Bakterien:

*Escherichia coli* (ATCC 11229)

*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352)

*Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442)

#### Hefen:

*Candida albicans* (ATCC 10231)

*Rhodotorula mucilaginosa* (rubra) (DSM 70403)

#### Pilze:

*Fusarium oxysporum* (ATCC 62318)

Die Testansätze wurden in der Folge zweimal wöchentlich beimpft und zweimal pro Woche auf Agarplatten ausgestrichen, wobei der erste Ausstrich unmittelbar vor der Neubeimpfung erfolgte. Die Beurteilung des mikrobiellen Wachstums der Ausstriche erfolgte nach einer dreitägigen Inkubation bei 25°C. Negative Ausstriche wurden sicherheitshalber weitere zwei Tage beobachtet und nochmals beurteilt. Die Beurteilung der Konservierungswirkung der einzelnen Produktkonzentrationen erfolgte in halbquantitativer Methode über den Bewuchs der einzelnen Ausstriche nach der Benotung von – über + bis ++++. Das Wachstum wurde differenziert nach Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen.

– = bewuchsfrei

+ = schwacher Bewuchs

++ = mäßiger Bewuchs

+++ = starker Bewuchs

Der Test wurde üblicherweise über zwölf Impfzyklen durchgeführt oder nach mehrfach +++ Wachstum abgebrochen.

#### Versuchsbedingungen:

Die Kühlschmierstoffe Shell Dromus BX bzw. Almasol EP der Firma Castrol bzw. Rondocor Kompakt der Firma Con-sulta wurden als 4gew.-%ige Emulsionen in Norderstedter Stadtwasser untersucht. Es wurde mit Bakterien-, Pilz- bzw. einer Misch-Suspension aus Bakterien und Pilzen beimpft.

# DE 198 42 116 A 1

Tabelle 5

Ergebnisse des Boko-Tests gemäß Tabelle 4

		Überstandene Impfcyclen bei Beimpfung mit:		
	Einsatzkonz.	Bakterien-Suspension	Pilz-Suspension	Misch-Suspension
<b>Kühlschmierstoff Shell Dromus BX, mineralölbasiert</b>				
431/044 A	BW	0	0	0
	0,15 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,10 Gew.-%	> 12	> 12	11
	0,05 Gew.-%	> 12	> 12	4
431/043	0,15 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,10 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,05 Gew.-%	> 12	> 12	0
<b>Kühlschmierstoff Almasol EP, mineralölbasiert, aminhaltig</b>				
431/044 A	BW	0	0	0
	0,15 Gew.-%	> 12	> 12	11
	0,10 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,05 Gew.-%	> 12	> 12	11
431/043	0,15 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,10 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,05 Gew.-%	> 12	> 12	11
<b>Kühlschmierstoff Rondocor Kompakt, mineralölbasiert</b>				
431/044 A	BW	7	5	0
	0,15 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,10 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,05 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
431/043	0,15 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,10 Gew.-%	> 12	> 12	> 12
	0,05 Gew.-%	> 12	> 12	> 12

## Ergebnisse:

Mar 71 und die Zubereitung aus Mar 71 und Carbendazim (90 + 10 Gew.-%) waren in mineralölbasierten Kühlschmierstoffen (Shell Dromus BX und Almasol EP, aminhaltig) im geprüften Konzentrationsbereich ähnlich gut wirksam gegen Bakterien und Pilze sowie gegen eine Mischkultur aus Bakterien und Pilzen. Es zeigten sich Vorteile der Kombination aus Mar 71 und Carbendazim.

## Beispiel 3

Zubereitungen aus Mar 71, Carbendazim und weiteren Bioziden

800 g Mar 71 und 100 g Carbendazim wurden unter Rühren 9 Stunden auf 78–80°C erwärmt. Das schwach trübe Produkt wurde filtriert (Vorlösung 437/097) und mit jeweils 10 Gew.-% folgender Biozide versetzt (Alle Angaben in Gew.-% bezogen auf die gesamte Zusammensetzung).

# DE 198 42 116 A 1

	A	B	C	D
Mar 71	10			
5 Kathon 893 <sup>1)</sup>		10		
IPBC <sup>2)</sup>			10	
Na-Pyrion (40 Gew.-%)				10
10 Vorlösung 437/097	90	90	90	90

1) = 45 Gew.-% N-Octylisothiazolon in 1,2-Propylenglykol

15 2) = Iodpropynylbutylcarbammat

Nach Filtration über ein Seitz-Filter waren alle Lösungen klar, hellbraun.

## Beispiel 4

20

Zubereitungen auf Basis von Mar 71 und Carbendasulf

	A	B	C	D	E	F
25 Mar 71	100	80	60	40	20	
Carbendasulf-Lsg.*	-	20	40	60	80	100

30 \* 10.5 Gew.-% Carbendasulf in 1,2-Propylenglykol

Man erhält nach Mischen der Ausgangsstoffe klare, farblose bis gelbliche Lösungen.

35

## Beispiel 5

Wirksamkeit von Zusammensetzungen aus Mar 71 und Carbendazim

Zubereitungen:

40

- G 5620 1 Gew.-% Carbendazim + 99 Gew.-% Mar 71
- G 5621 2 Gew.-% Carbendazim + 98 Gew.-% Mar 71
- G 5622 5 Gew.-% Carbendazim + 95 Gew.-% Mar 71
- G 5623 10 Gew.-% Carbendazim + 90 Gew.-% Mar 71
- 45 G 5624 Mar 71

Jeweils 2gew.-%ige Lösungen in voll entsalztem Wasser wurden im Reihenverdünnungstest gemäß DGHM gegen ausgewählte Bakterien bzw. Hefen bzw. Pilze bzw. Algen geprüft.

MHK-Werte der 2gew.-%igen wäßrigen Lösungen:

50

55

60

65

# DE 198 42 116 A 1

	PS	EC	KP	CA	RM	FO	PF	AN	AL	CF	
G 5620	6,25	6,25	6,25	> 6,25	1,56	0,78	0,78	1,56	6,25	0,78	
G 5621	6,25	6,25	6,25	> 6,25	3,12	0,19	0,19	0,39	6,25	0,39	5
G 5622	6,25	6,25	6,25	> 6,25	1,56	0,09	0,09	0,39	6,25	0,39	
G 5623	6,25	6,25	6,25	> 6,25	6,25	0,09	0,09	0,19	6,25	0,39	
G 5624	6,25	6,25	3,12	> 6,25	3,12	1,56	1,56	6,25	6,25	0,39	10

## Legende Mikroorganismen:

Bakterien: PS = *Pseudomonas aeruginosa*

EC = *E. coli*

KP = *Klebs. pneumoniae*

Hefen: CA = *Cand. albicans*

RM = *Rhodotorula mucilaginosa*

Pilze: FO = *Fusarium oxysporum*

AN = *Asperg. niger*

PF = *Penicillium funiculosum*

AL = *Alternaria alternata*

Algen: CF = *Chlorocella fusca*

Die fett gedruckten MHK-Werte markieren Zubereitungen, die wirksamer als Mar 71 waren. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen wirkten insbesondere bei einigen Hefen und Pilzen deutlich besser als Mar 17 alleine.

## Patentansprüche

1. Stabile mikrobizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Derivate von Methylenbisoxazolidin und 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure umfaßt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen pH-Wert von bis zu 12, insbesondere bis zu 11 und vorzugsweise bis zu 10 aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Methylenbisoxazolidinderivat 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Carbaminsäurederivat ausgewählt ist aus 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäuremethylester oder dessen Salzen und Methyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-ylcarbamate.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weitere mikrobizide Wirkstoffe, insbesondere N-Formale und/oder O-Formale, Zusatzstoffe und/oder Hilfsstoffe enthält.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie wäßrige und/oder organische Phasen enthält.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in flüssiger, flüssigviskoser oder pastöser Form vorliegt.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Konzentrat vorliegt.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in Form einer Gebrauchslösung vorliegt.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Carbaminsäurederivat(en) größer als 1 Gew.-%, vorzugsweise größer als 5 Gew.-% und insbesondere größer als 10 Gew.-% ist.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Methylenbisoxazolidinderivat(en) nicht größer als 99 Gew.-%, vorzugsweise nicht größer als 95 Gew.-% und insbesondere nicht größer als 90 Gew.-% ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nur aus Komponenten gemäß Anspruch 1 besteht.
13. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in technischen Produkten, insbesondere Pflanzenschutzmitteln, Mitteln zur Behandlung von Saatgut, technischen Konservierungsmitteln, insbesondere Gebindekonservierungsmitteln, Kühlschmierstoffadditiven, Brennstoffadditiven, Desinfektionsmitteln, insbesondere schaumarmen Desinfektionsmitteln, Mitteln zur Bekämpfung von Schnittwundenparasiten an Pflanzen, Mitteln zur Behandlung von Pflanzenschnittwunden, Filmkonservierungsmitteln für den Außen- und insbesondere den Innenbereich, Desinfektionsmitteln in Bereichen, in denen mit verstärktem Pilzbefall zu rechnen ist, und Holzschutzmitteln.

# DE 198 42 116 A 1

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Konzentrationen größer 0,01 Gew.-%, vorzugsweise größer 0,05 Gew.-% und insbesondere größer 0,10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des technischen Produkts, verwendet wird.

5 15. Verwendung nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 getrennt voneinander, insbesondere zeitlich getrennt voneinander in die technischen Produkte eingearbeitet werden.

16. Verwendung von Derivaten von Methylenbisoxazolidin zur Erhöhung der Löslichkeit von Derivaten von 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure in flüssigen Zubereitungen.

10 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Methylenbisoxazolidinderivat ausgewählt 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) ist.

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbaminsäurederivat ausgewählt ist aus 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäuremethylester oder dessen Salzen und Methyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-ylcarbammat.

15 19. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Zubereitung weitere Wirkstoffe, insbesondere N- und/oder O-Formale, Zusatzstoffe und/oder Hilfsstoffe enthält.

20. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Zubereitung wäßrige und/oder organische flüssige Phasen enthält.

21. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Zubereitung nur aus Komponenten gemäß Anspruch 16 besteht.

20 22. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Zubereitung einen pH-Wert von bis zu 12, insbesondere bis zu 11 und vorzugsweise bis zu 10 aufweist.

23. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der flüssigen Zubereitung an Carbaminsäurederivat(en) größer als 1 Gew.-%, vorzugsweise größer als 5 Gew.-% und insbesondere größer als 10 Gew.-% ist.

25 24. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der flüssigen Zubereitung an Methylenbisoxazolidinderivat(en) nicht größer als 99 Gew.-%, vorzugsweise nicht größer als 95 Gew.-% und insbesondere nicht größer als 90 Gew.-% ist.

25. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Zubereitung in Form eines Konzentrats oder einer Gebrauchslösung vorliegt.

30

35

40

45

50

55

60

65